

Zhongguo dizhi daxue xuebao. – 2005. – 30, № 2. – С. 191–194. 3. Mechanical activation of heterogeneous sol-gel precursors for synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel. Ye Guotian, Troczynski Tom. J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – 88, № 10. – С. 2970–2974. 4. Synthetic spinel. Bozadgiev L., Dimova T., Pavlov R., Doinov M. Interceram. – 2006. – 55, № 3. – С. 158, 160–161. 5. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов (обзор) // Стекло и керамика. – 2003. – № 3. – С. 17–22. 6. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1973. – С. 226–227. 7. Chauvin N., Albid T., Mazoyer R., et al. In-pile studies of inert matrices with emphasis on magnesia and magnesium aluminate spinel // J. Nucl. Mater. – 1999. – Vol. 279. – P. 91–97. 8. Шаноров В.П., Булат А.Е. Активизация окиси магния методом циклического изменения температуры // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16. – С. 1430–1434.

УДК 666.293:666.11.01

А.С. Романів, Я.І. Вахула*, О.І. Козій
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра техногенно-екологічної безпеки,
*кафедра хімічної технології силікатів

РОЗРОБЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМУ ФОРМУВАННЯ СКЛОКРИСТАЛІЧНОГО ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛЕВОМУ ПІДКЛАДІ

© Романів А.С., Вахула Я.І., Козій О.І., 2010

На основі результатів диференційно-термічного аналізу скла та електронно-мікроскопічного аналізу структури покриття, встановлено оптимальний режим кристалізації склопокриття системи SiO_2 –BaO– Al_2O_3 – B_2O_3 – Li_2O – K_2O на металевому підкладі.

Based on the differential thermal and electron-microscopic analysis of structure coverage the optimal mode of crystallization of the glass coating system SiO_2 –BaO– Al_2O_3 – B_2O_3 – Li_2O – K_2O of metal lining has been determined.

Постановка проблеми. Серед значної кількості електроізоляційних матеріалів важливе місце займають склопокриття [1]. Однак, крім високих показників діелектричних властивостей, покриття повинні характеризуватися підвищеними жаростійкістю, термостійкістю, а також стійкістю до дії агресивних середовищ. Цим вимогам можуть відповідати склокристалічні покриття [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На основі одержаних результатів [3] встановлена кристалізаційна здатність сітки складів скла системи SiO_2 – BaO – Al_2O_3 – B_2O_3 – Li_2O – K_2O . Автори визначили оптимальний склад скла для одержання склокристалічного покриття на металевому підкладі за розчиною технологією. Унаслідок зміни основних технологічних параметрів (температури і тривалості термооброблення) та хімічного складу на границі підклад-покриття процес кристалізації тонкого шару скла на металевому підкладі має особливості. Не менш важливим є встановлення ступеня закристалізованості, розміру кристалів і складу продуктів кристалізації, що значною мірою визначають відповідність покриття до підкладу за властивостями і умовами експлуатації.

Мета роботи – встановити оптимальні технологічні параметри режиму формування склокристалічного покриття електроізоляційного призначення на металевому підкладі.

Формування склопокриття за розчиною технологією складається з таких етапів:

- синтез склотвірною колоїдного розчину, оксидний склад якого відповідає складу визначеного покриття;
- нанесення розчину на нагріту поверхню металевого підкладу методом пульверизації;
- термічне оброблення у вибраному температурно-часовому режимі.

Вибір оптимального режиму кристалізації склопокриття є важливим етапом, що визначає структуру і властивості розроблених склокристалічних матеріалів. Вибраний режим термооброблення повинен забезпечити утворення максимальної кількості центрів кристалізації, необхідний ступінь закристалізованості та заданий фазовий склад.

Фазові перетворення в результаті кристалізації скла супроводжуються екзо- та ендотермічними ефектами. Залежно від характеру термічних ефектів на дериватограмі можна зробити висновок про швидкість і характер кристалізації.

За допомогою диференційно-термічного аналізу (ДТА) встановлено характерні температури процесу кристалізації. На кривій ДТА досліджуваного скла спостерігається один виразний ендоефект в інтервалі температур 480–560 °С з мінімумом при 530 °С і два інтенсивні екзоефекти при 690 і 730 °С, що свідчить про кристалізацію двох фаз, або про перекристалізацію першої. Можна стверджувати, що зростання кристалів цього скла відбувається у вузькому температурному інтервалі зі значною швидкістю.

Кристалізація може відбуватися за двостадійним або одностадійним режимом [4]. Тому з метою визначення оптимального режиму кристалізації, враховуючи результати ДТА, проведено дослідження (таблиця).

Режими процесу кристалізації покриття

№ режиму	1	2	3	4	5	6
Температура кристалізації, °С	530	690	690	730	730	730
Тривалість термообробки, хв	30	30	60	15	30	60

Термооброблення склопокриття (режим 1) за температури, що відповідає ендоефекту на кривій ДТА протягом 30 хв не змінює його структури (рис. 1, *a*). Нагрівання склопокриття до температури 690 °С (перший екзоефект на кривій ДТА) протягом 30 хв приводить до появи голкоподібних кристалів довжиною 4–9 мкм (рис. 1, *б*). Виразно видно монокристалічну структуру, спостерігається значна кількість склоподібної фази. Збільшення тривалості термооброблення до 60 хв сприяє збільшенню розмірів кристалічної фази, а саме: сплетіння паличкоподібних кристалів довжиною 5–15 мкм. В окремих місцях спостерігається склоподібна фаза (рис. 1, *в*).

Термооброблення склопокриття за температури 730°С (температура другого екзоефекту на кривій ДТА) спричиняє утворення різних кристалів: голкоподібної форми довжиною 2–6 мкм і призматичної із гранями довжиною 2–4 мкм (рис. 1, *г*). Варто зазначити, що збільшення тривалості витримки до 30 хв супроводжується зміною форми кристалів та зростанням кількості мікро-неоднорідностей (рис. 1, *д*). Із збільшенням часу кристалізації до 60 хв відбувається подальше збільшення кількості кристалів. У результаті росту кристалів спостерігається їх зростання до розмірів 5–20 мкм. Однак, є наявність дрібніших окремих кристалів призматичної форми розміром 0.1–1.0 мкм. Одногодина витримка за температури 730 °С забезпечує повну кристалізацію. Склоподібний прошарок непомітний (рис. 1, *е*).

Структуру рельєфу поверхні склокристалічного матеріалу досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії. На поверхні склокристалічного матеріалу, отриманого за режимом 4, спостерігаються паличкоподібні та конусоподібні кристали, що ростуть вертикально. Наявна велика кількість склоподібної фази (рис. 2, *a*). Збільшення тривалості термооброблення забезпечує збільшення кількості кристалів (рис. 2, *б*). Поверхня склокристалічного матеріалу, отриманого за режимом 6, покрита конусоподібними кристалами, що ростуть вертикально і зростаються між собою в місцях контакту (рис. 2, *в*).

Важливою технологічною вимогою під час одержання склокристалічних матеріалів є мінімальна тривалість кристалізації. Довготривале термооброблення за високих температур значно підвищує дифузійні процеси іонів металів з металевого підкладу до поверхні склопокриття, що негативно впливає на електроізоляційні властивості покриття. У зв'язку з цим, інформація електронно-мікроскопічних досліджень доповнена більш детальним, елементним рентгеноспектральним електроннозондовим мікроаналізом. На певній площі взірців, одержаних за різними режимами, визначали наявність заліза. Отримані результати показали, що покриття термооброблене за

режимом 5 практично не містить заліза (0.001 %). Збільшення тривалості витримки до 60 хв (режим 6) приводить до значного збільшення заліза у поверхневому шарі (0.05–0.1 %). Стає очевидним, що збільшення тривалості кристалізації є недоцільним.

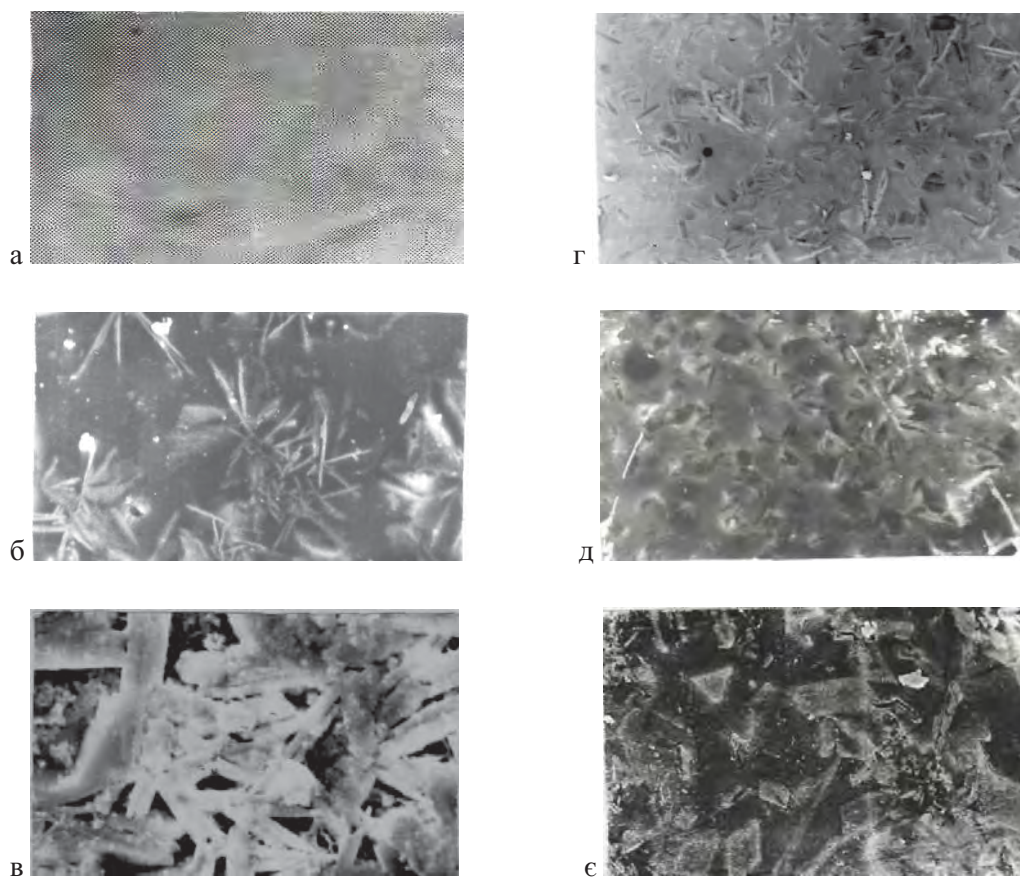


Рис. 1. Мікрофотографії склопокриття (а) і продуктів його кристалізації: б, в, г, д, е – відповідно до режимів 2, 3, 4, 5, 6 ($\times 1000$)

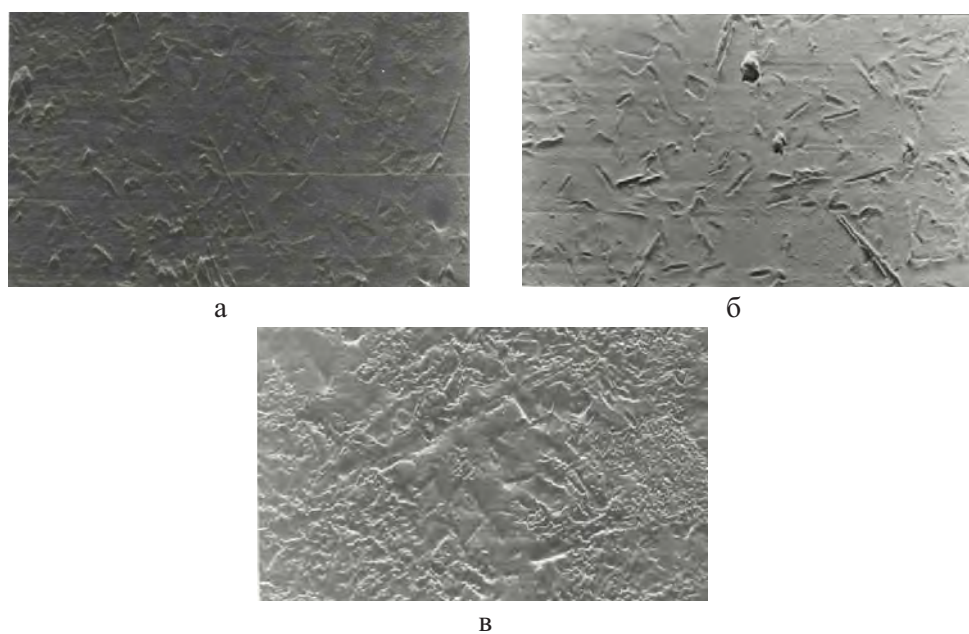


Рис. 2. Мікрофотографії рельєфу поверхні склокристалічних матеріалів: а – режим 4; б – режим 5; в – режим 6 ($\times 1000$)

Отримані результати дають підставу стверджувати, що дрібнокристалічна структура покриття досягається за температури 730°C. Витримка протягом 60 хв хоч і збільшує ступінь кристалізації, однак спричиняє значну дифузію заліза з підкладу в покриття.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що кристалізація скла досліджуваної системи забезпечує утворення двох кристалічних фаз силікатів барію $Ba_5Si_8O_{21}$ і $Ba_2Si_5O_8$ з високими діелектричними властивостями.

Висновки. Отже, враховуючи результати електронно-мікроскопічного аналізу структури покриття, вибрано одностадійний режим термооброблення за температури 730 °C протягом 30 хв, що забезпечує утворення дрібнокристалічної структури із високим ступенем закристалізованості. Збільшення тривалості кристалізації до 60 хв неефективне, оскільки утворюється більш грубокристалічна структура, і підвищується вміст заліза у поверхневому шарі.

1. Бобкова Н.М. *Стеклоэмали в электронной промышленности // Стекло и керамика.* – 1995. – № 5. – С. 5–9. 2. Білий О.Я. *Електроізоляційні склокристалічні покриття на сталевих підкладах плівкових електронагрівачів: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.* – Харків, 2000. – 19 с. 3. Вахула Я.І., Романів А.С., Кочубей В.В. *Кристалізація скла системи $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-BaO-K_2O-Li_2O$ одержаного термообробкою колоїдних розчинів // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2004. – № 516. – С. 143–145. 4. Стрнад З. *Стеклокристаллические материалы.* – М.: Стройиздат, 1988. – 255 с.

УДК 661.881.22-122:66.046.51

Х.С. Бесага, К.М. Стадницька

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ НАНОРОЗМІРНОГО ПОРОШКУ TiO_2 , МОДИФІКОВАНОГО СІРКОЮ

© Бесага Х.С., Стадницька К.М., 2010

Досліджено фазовий склад і розмірність порошку титан діоксиду модифікованого сіркою (S- TiO_2), приготованого термальним золь-гель синтезом.

In this work phase composition and dimension of modified by sulphur and prepared by thermal sol-gel synthesis titanium dioxide powder has been investigated.

Постановка проблеми. Неорганічні оксиди, сульфідні металів та системи на їх основі, а також фотокаталітичні процеси за їх участі, мають широку перспективу використання в галузі знешкодження відходів підприємств, розроблення нових методів деструкції забруднювачів, створення систем реєстрації інформації, розроблення методів малотоннажного синтезу цінних речовин, металізації діелектриків тощо [1]. Найпоширенішим серед названих сполук є титану (IV) оксид (ТО). Єдиним і важливим його недоліком як фотокаталізатора є те, що він здатен реалізувати більшість фотопроектів лише під дією ультрафіолетового світла. У зв'язку із дефіцитом ультрафіолету у сонячному світлі (до 5 %) актуальною стало завдання сенсibilізації ТО до видимого світла. Саме виникнення дефектів у його структурі за рахунок допущення елементами чи речовинами може стати одним із чинників у вирішенні цієї проблеми [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Актуальним залишається пошук оптимального шляху підвищення фотокаталітичної активності і визначення її залежності від параметрів одержаних продуктів. Тому доцільним є дослідження морфології і структури TiO_2 та композитів на його